

## ペロブスカイト型 La-In 系酸素イオン-電子混合導電体の作製と酸素透過特性

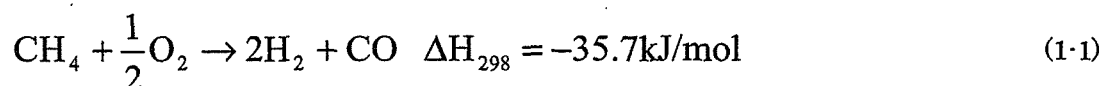
著者	四十住 佑介
号	50
学位授与番号	3593
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/37261">http://hdl.handle.net/10097/37261</a>

氏名	あ い ず み ゆ う す け
授与学位	四 十 住 祐 介
学位授与年月日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成18年3月24日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
指導教員	ペロブスカイト型 La-In 系酸素イオン-電子混合導電体の作製と酸素透過特性
論文審査委員	主査 東北大学教授 岡田 益男
	東北大学教授 後藤 孝
	東北大学助教授 高村 仁
	東北大学教授 原 信義
	東北大学教授 湯上 浩雄

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

次世代の新しい水素エネルギー社会実現に必要な不可欠な技術として水素製造、水素貯蔵及び輸送、水素を用いたエネルギー変換システムなどがあげられる。特に、都市ガスを用いたガス改質によるオンサイト水素製造技術が必要不可欠となっている。都市ガスの主成分は  $\text{CH}_4$  ガスであり、約 90% を占める。つまり、都市ガスを改質するということは主に  $\text{CH}_4$  ガスを改質すると考えることができる。 $\text{CH}_4$  ガスの改質方法には様々な方法があるが、その一つとして部分酸化法がある。この方法による改質反応は式(1-1)のように表される。



部分酸化改質法ではシフト反応を併用することにより、1mol の  $\text{CH}_4$  ガスから 3mol の  $\text{H}_2$  ガスを取り出すことができ、さらに部分酸化反応、シフト反応共に発熱反応であることから、装置の高速起動が可能になるという利点を有している。しかしながら、現在主に採用されている水蒸気改質法より水素生成量の面で劣ることや、完全酸化反応が同時に起こるため、 $\text{CH}_4$  ガス 1mol に対し生成  $\text{H}_2$  ガスが 2mol 以下となるなどの欠点がある。さらに、現在主に開発が進められている部分酸化法は、酸化剤として空気を利用するため、生成ガスには多量の  $\text{N}_2$  ガスが含まれることから、生成ガス中の水素濃度が低下する欠点を有しており、これまで精力的な研究がなされていなかった。一方、合成ガス中の水素濃度低下を防ぐ為には、空気中から酸素のみを酸化剤として分離する必要がある。その方法の一つとして酸素透過性セラミックスを用いた酸素分離があげられる。

酸素透過性セラミックスを用いた部分酸化改質により、高効率に水素を製造する為にはセラミックスの酸素分離能力、いわゆる酸素透過速度が重要な因子となる。酸素透過速度は式(1-2)で表される。

$$j(\text{O}_2) = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln P(\text{O}_2)'}^{\ln P(\text{O}_2)''} \frac{\sigma_{el}\sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} d \ln P(\text{O}_2) \quad (1-2)$$

式(1-2)より、高性能な酸素透過性セラミックスを作製するにはイオン伝導・電子伝導の両方を高める必要がある。そこで、本研究では、イオン伝導体に電子伝導を付与し、混合導電体化する方法に着目した。この手法では、出来るだけ高いイオン伝導度を有するセラミックスを選択する必要があり、我々は La-In をベース

としたペロブスカイト型酸化物に着目した。

La-In 系酸化物酸素イオン導電体は  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{InO}_{3-\delta}$  の組成で知られ、 $800^\circ\text{C}$  において 8YSZ よりも高い  $\sigma_{\text{ion}}=0.12(\text{S}/\text{cm})$  のイオン伝導度を示すと報告されている。 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{InO}_{3-\delta}$  酸化物を混合導電体化する為には、まず、電子伝導性の向上が必要である。そこで、In サイトに Mn, Fe, Co, Sn 遷移金属を添加することで電子伝導性の向上が図れるのではないかと推察される。次に、混合導電体は常に低酸素分圧領域と酸化雰囲気と両表面を曝しており、広範囲の酸素分圧領域で安定性が必要となる。また、改質器を実際に作製、実用化するには機械的特性や劣化特性など耐久性についても考慮する必要がある。さらに、高い酸素透過速度を達成するためには、式 (1-2) より膜厚  $L$  を薄くすることが効果的である。しかしながら、膜厚減少と共に酸素透過速度はバルク律速から表面交換反応律速の段階へ移行すると推察され、表面交換反応について理解する必要がある。

よって、酸素透過速度の向上を達成するには表面交換反応について理解する必要があると考えられる。そこで、本研究では、高いイオン伝導度を有する  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{InO}_{3-\delta}$  酸化物を出発物質とし、その In サイトに遷移金属 (TM=Mn, Fe, Co, Sn) を添加することで混合導電体を作製すること、また、作製した La-In 系酸素イオン・電子混合導電体の酸素透過特性、機械的特性、劣化特性、表面交換反応について調査することを目的とする。

## 第2章 実験方法

試料の作製には Pechini 法を用いた。試料粉末は一軸圧粉、静水圧圧粉後、 $1300\sim 1530^\circ\text{C}$  の温度範囲で 2~3h 本焼成した。相の同定には粉末 X 線回折法を用いた。酸素透過測定は  $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 、He、Ar-5% $\text{H}_2$ 、Ar-10% $\text{CH}_4$  雰囲気を使用した。電気伝導度測定は直流四端子法を用いた。ヤング率の測定は 3 点曲げを用い、破壊靱性値は  $\phi 10\text{mm}$ 、厚さ 1mm の試料を用い、Akashi 製(HV-112)ビッカース硬さ試験機にて測定した。EMF 測定では Porous Oxygen Sensor (POS)を用いた表面電位測定法を用い、透過膜表面におけるポテンシャルドロップ  $E_{\text{feed}}$  と  $E_{\text{perm}}$  を測定した。

## 第3章 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{3-\delta}$ における混合導電体の作製と酸素透過特性 (TM=Mn, Fe, Co, Sn)

まず作成試料において相の同定を行った。X 線回折より試料は全てペロブスカイト型構造を有しており、Fe, Mn 添加試料は作製範囲内において全て単相であり、Co, Sn 添加試料ではそれぞれ  $x=0.3$ 、 $x=0.1$  以降で  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$  が析出することがわかった。それらの遷移金属添加試料を用い酸素透過速度を調査したところ、Fe 添加試料が最大値を示し、その値は  $1000^\circ\text{C}$ 、He20sccm、 $L=1.0\text{mm}$  で  $0.5\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 、Ar-10% $\text{CH}_4$  中では、 $1000^\circ\text{C}$ 、60sccm、 $L=0.23$  の条件下で、 $4.4\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$  であり、Co 添加試料に比べ低酸素分圧下でも安定な酸素透過特性を示すことがわかった。次に、単位格子自由空間、Fe 添加量を最適化す

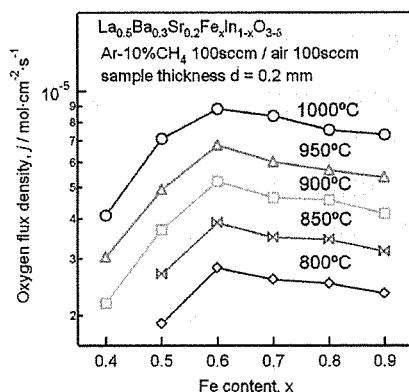


Fig.1 Fe content dependence of oxygen flux density for  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  under Ar-10%  $\text{CH}_4$

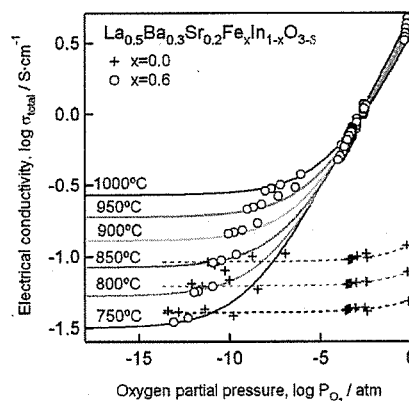


Fig.2 Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity for  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$

ることにより酸素透過速度の向上を試みた。酸素透過速度は単位格子自由空間に強く依存し Sr 添加量を変化させることにより最適化できることが判明した。さらに、Fe 添加量を増加させ酸素透過速度を調査した。その結果を Fig.1 に示す。Fe を  $x=0.6$  添加した試料では、Ar-10%CH<sub>4</sub>-100sccm、1000℃の条件下で  $8.8\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 、Ar-10%CH<sub>4</sub>-270sccm、1000℃の条件下で  $10.8\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$  の高い酸素透過速度を示した。この値はこれまで報告されている La-Sr-Ga-Fe-O 系酸化物や Ba-Sr-Co-Fe-O 系酸化物にも匹敵する高い値である。次に電気伝導度測定よりその混合伝導特性について調査した。Fig.2 に  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.6$ ) における電気伝導度の酸素分圧依存性を示す。Fe 添加量が増加すると共に傾き 1/4 の p 型電子伝導が増加し、イオン伝導度をほぼ減少させることなく混合導電体を作製することができることがわかった。得られた電気伝導度より  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  酸化物における理論酸素透過速度を求めると、He 中 800℃において測定値は理論値の 99%、CH<sub>4</sub> 中では 68%であり、酸素透過速度は、より高温、高酸素分圧勾配になると共に表面交換反応に律速されることが示唆された。

#### 第4章 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ における機械的特性と CH<sub>4</sub> ガス改質劣化特性

$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  における機械的特性について調査するため  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  酸化物におけるヤング率、破壊靱性値の Fe 添加量依存性について調査した。その結果、ヤング率、破壊靱性値共に Fe 添加量にはほとんど依存せず、他のペロブスカイト型酸化物の約1/2程度であり、80-100GPa、0.7-1.0MPa/m<sup>1/2</sup>程度であることがわかった。そこで、試料粉末の作製条件を検討したところ、1050℃仮焼後ボールミルを 6h 施した試料が 98%の相対密度を示し、 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  酸化物での破壊靱性値は 0.71MPa/m<sup>1/2</sup> から 1.2 MPa/m<sup>1/2</sup> へ約 1.7 倍向上した。次に透過膜の耐久性について調査した。1000℃、100h の CH<sub>4</sub> ガス改質測定により、酸素透過速度は 45%減少し、透過膜はその大部分がポーラス層となっており、In が permeate 側から feed 側へ拡散したことが判明した。EDX の結果より A:B サイト比は B サイトが 1 よりも小さく、酸素透過膜の劣化は主に B サイト空孔を介した In の拡散により発生したと考えられる。Fig.3 に劣化特性の温度依存性を示す。これより、酸素透過速度の劣化は温度上昇また、酸素透過速度の増加と共に増加するとわかる。そこで、カチオン空孔を減少させる目的で B サイト組成を調整した試料を用い劣化特性について調査したところ、1000℃、10h の改質測定後にポーラス層は確認されず、B サイト組成の調整が In の拡散を抑制し、透過膜の劣化を遅延させることができると判明した。

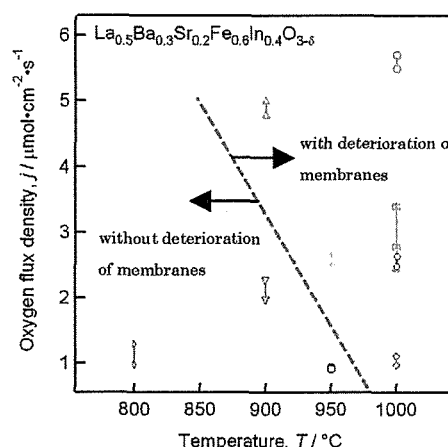


Fig.3 Deterioration of oxygen flux densities with measurement temperatures

#### 第5章 EMF 測定法を用いた $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ の表面酸素ポテンシャル

第 3 章では  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  酸化物の酸素透過速度は表面交換反応に律速されていることが推察された。そこで、表面交換反応について理解するため、POS を用いた EMF 測定を行い、透過膜の表面酸素ポテンシャルについて調査した。まず、酸素透過速度の膜厚依存性を調査した。その結果を Fig.4 に示す。図より、 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  酸化物では 1000℃、Ar-5%H<sub>2</sub> 雰囲気下において 0.48mm よりも薄い膜厚のとき表面交換反応が酸素透過速度を律速することが分かった。次に EMF を測定したところ、Fig.5 にその結果を示す。測定された  $\text{EMF}_{\text{memb}}$  は膜厚が減少するとともに減少し、理論的には膜厚に依存しない  $\text{EMF}_{\text{total}}$  は、膜厚が減少すると共に -264mV から 0.5mm 付近で -89mV まで約 1/3 まで減少した。また、透過膜表面における EMF は permeate 側表面のほうが feed 側表面より 10 倍以上大きく、酸素透過速度は permeate 側表面によって律速されていると考えられる。このように、 $\text{EMF}_{\text{total}}$  は理論 EMF と大きな差があ

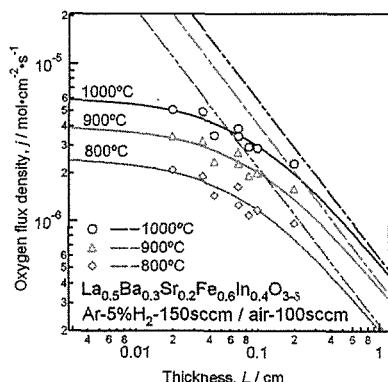


Fig.4 Sample thickness dependence of oxygen flux density under Ar-5% $H_2$  for  $La_{0.5}Ba_{0.3}Sr_{0.2}Fe_{0.6}In_{0.4}O_{3-\delta}$

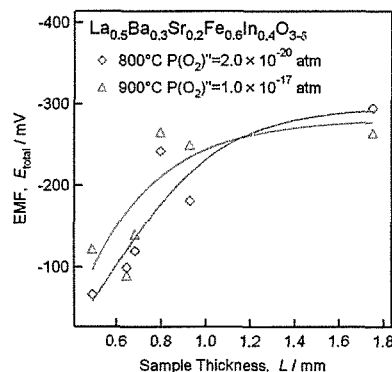


Fig.5 Sample thickness dependence of  $EMF_{total}$  for  $La_{0.5}Ba_{0.3}Sr_{0.2}Fe_{0.6}In_{0.4}O_{3-\delta}$

り、また膜厚にも依存する。測定された  $EMF_{memb.}$  から求めた酸素透過速度や、測定された酸素透過速度から求めた  $EMF_{memb.}$  には 2.9-4.4 倍の差が生じており、透過膜での  $EMF_{memb.}$  で理論値との差が大きいと推察され、また、理論  $EMF_{memb.}$  に表面での EMF を足した  $EMF_{total}$  を考慮した場合、透過膜表面においても誤差が生じることから、 $Fe^{3+}$  の還元反応や、酸素透過によるイオン化や固体内への拡散等が EMF の差を生じさせている可能性がある。

## 第6章 総括

本研究では高いイオン伝導度を有する  $La_{0.5}Ba_{0.3}Sr_{0.2}InO_{3-\delta}$  酸化物を出発物質とし、その In サイトに遷移金属 (TM=Mn, Fe, Co, Sn) を添加することで混合導電体を作製すること、また、作製した La-In 系酸素イオン・電子混合導電体の酸素透過特性、機械的特性、劣化特性、表面交換反応について調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) Fe を添加した  $La_{0.5}Ba_{0.3}Sr_{0.2}Fe_{0.6}In_{0.4}O_{3-\delta}$  酸化物において 1000°C Ar-10% $CH_4$ -270sccm、 $L=0.2mm$  の条件下で、 $10.8\mu mol/cm^2 \cdot s$  の高い酸素透過速度を有する酸素透過膜を作成することが可能であった。
- (2)  $La_{0.5}Ba_{0.3}Sr_{0.2}Fe_{0.6}In_{1-x}O_{3-\delta}$  酸化物における機械的特性はヤング率、破壊靱性値ともに他のペロブスカイト型酸化物の約 1/2 程度であった。
- (3) 酸素透過膜の劣化は、酸素イオンとは逆に発生するカチオンのポテンシャル勾配によって、主に In が B サイト空孔を介し拡散したために発生したと考えられ、その劣化特性は温度の上昇また、酸素透過速度の増加と共に増加することが判明した。
- (4)  $EMF_{total}$  は膜厚が減少すると共に減少するが、測定された  $EMF_{memb.}$  から求めた酸素透過速度や、測定された酸素透過速度から求めた  $EMF_{memb.}$  には 2.9-4.4 倍の誤差が生じていることが分かり、また、 $EMF_{total}$  を考慮した場合  $EMF_{perm.}$  においても誤差が生じることから、 $Fe^{3+}$  の還元反応や、酸素透過によるイオン化や固体内への拡散等が EMF の差を生じさせている可能性がある。さらに、透過膜表面における EMF は permeate 側表面のほうが feed 側表面より 10 倍以上大きく、酸素透過速度は permeate 側表面によって律速されていると考えられる。

# 論文審査結果の要旨

CH<sub>4</sub> ガスからの水素製造法として酸素透過性セラミックスを用いた接触部分酸化法が着目されている。この方法を用い効率よく水素を製造するにはセラミックスの酸素透過特性が重要な因子となる。本論文は高い酸素透過速度を有するセラミックスを開発するため、La-In 系酸素イオン-電子混合導電体の開発に着手し、その酸素透過特性、機械的特性、耐久性、表面交換反応特性について検討したもので、全6章により構成されている。

第1章では序論として、水素製造法や酸素透過性セラミックス開発に関する背景、本研究の目的等について述べられている。

第2章では、各章に共通する実験方法について述べられている。

第3章ではまず、La-In 系酸素イオン導電体の混合導電体化に着手しており、各遷移金属(TM=Mn, Fe, Co, Sn)を添加した際の出現相、酸素透過特性、電気化学的特性について検討し、混合導電体の組成最適化を行っている。その結果、Fe 添加試料において  $10\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$  の高い酸素透過速度を有する混合導電体の開発に成功しており、また、電気伝導度測定から、試料は p 型電子伝導とイオン伝導を有する混合導電体であることが判明した。さらに、膜厚の薄い試料において、酸素透過は表面交換反応に律速されていることが指摘されている。

第4章では、酸素透過性セラミックスの実用化を考慮し、第3章で作製した混合導電体の機械的特性、CH<sub>4</sub> ガス改質中での耐久性について調査している。その結果、Fe 添加試料のヤング率や破壊靱性値は、他のペロブスカイト型酸化物と同様あるいは 1/2 程度であり、試料粉末作製条件の最適化が機械的特性の向上に効果的であることを明らかにしている。また、透過膜は CH<sub>4</sub> ガス改質中でカチオン拡散により劣化することが判明し、その解決策としてはカチオン空孔を制御する方法が有効であると述べられている。

第5章では、第3章で示唆された表面交換反応律速について理解するため EMF 測定法を用いた表面酸素ポテンシャル測定を行っている。その結果、酸素透過は permeate 側表面によって主に律速されていることが明らかとなり、permeate 側表面で起きる還元や電極反応が酸素透過を阻害している可能性が示唆されている。

第6章では、総括として各章のまとめと、酸素透過性セラミックスを用いた CH<sub>4</sub> ガス改質器を実用化するために必要な高耐久性を有する材料の開発指針や、表面交換反応律速を緩和するため permeate 側における触媒開発の必要性について述べられている。

以上より、本論文は酸素透過性セラミックスを開発するに当たり重要な、酸素透過特性や耐久性、機械的特性について論じており、その開発指針や改質器への実用化の可能性について示唆しており、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。